



Licence Sciences et Techniques (LST)

GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

**Recensements des non-conformités de l'acide phosphorique 30%
par rapport aux exigences des clients, et étude comparative des
méthodes d'analyse des sulfates**

Présenté par :

◆ Meryeme EL BAKRI

Encadré par :

◆ Mr : A. ER-RAIS (OCP)

◆ Pr : H.TOUZANI (FST)

Soutenu Le 14 Juin 2012 devant le jury composé de:

- Pr H.TOUZANI

- Pr E.H.ALILOU

- Pr F.OUAZZANI CHAHDI

Stage effectué à OCP Safi

Année Universitaire 2011 / 2012

Sommaire

Chapitre I : Présentation

générale.....3

I- Présentation du groupe OCP
.....4

II- Présentation du pôle industriel de Safi
.....4

III- Division Maroc Phosphore II
Safi.....6

Chapitre II : Etude bibliographique de procédés de fabrication de l'ACP.....8

I- L'acide
phosphorique.....9

II- Procédés de production de l'acide phosphorique
.....10

III- Description du procédé de fabrication de l'ACP 30% en
 P_2O_512

Chapitre III : Statistiques des non-conformités produites relatives à l'ACP 30%18

I- Recensement des Non-conformité de l'ACP 30% (2011 et début
2012)..... 19

II- Classification des causes engendrant les non-conformités au niveau de la
teneur en sulfate (sulfates
d'acide).....22

III- Plan d'action corrective
proposée22

Chapitre IV : Méthodes d'analyse de l'acide phosphorique pour le dosage de sa teneur en acide sulfurique

libre.....23

I- But générale de l'analyse
.....24

II- La méthode
volumétrique.....24

III-	La méthode gravimétrique.....	25
IV-	Dosage de l'acide sulfurique libre dans l'ACP au niveau du laboratoire local par volumétrie.....	26
V-	Dosage de l'acide sulfurique libre dans l'ACP au niveau du laboratoire central par volumétrie.....	28
VI-	Dosage de l'acide sulfurique libre dans l'ACP par la méthode gravimétrique	35
	Conclusion	
	41

Introduction générale

phosphate qu'il exporte directement, et des dérivés qu'il transforme sur place.

Pour l'acide phosphorique(ACP), par exemple, dont une seule qualité était commercialisé en 1987, d'autres qualités sont mises au point et commercialisées pour répondre aux nouveaux besoins spécifiques des clients.

Dans le domaine des dérivés de phosphate, le groupe OCP développe ses produits en agissant sur l'amélioration des procédés et l'introduction de nouvelles techniques d'épuration et de purification, en particulier l'amélioration de la qualité des produits ACP où on peut mentionner, par exemple les opérations de désulfatation, défluoration, décadmiation et désarséniation.

Ces opérations visent à réduire la teneur en impuretés contenues dans l'ACP telles que les sulfates, le fluor, le cadmium et l'arsenic.

Mon travail durant ce stage consiste à simuler l'unité de réaction- filtration. Ce rapport se divise en quatre chapitres:

- ❖ Le premier chapitre sera dédié à une présentation générale du groupe OCP, et de la division Maroc Phosphore II.
- ❖ Le deuxième chapitre sera consacré à une étude bibliographique de la production d'ACP et des procédés de fabrication de cet acide.
- ❖ Le troisième chapitre comporte des statistiques de non-conformités produites relatives à l'acide phosphorique 30%
- ❖ Le quatrième chapitre concerne une étude comparative de la méthode d'analyse des sulfates au niveau de laboratoire phosphorique.

CHAPITRE I:

Présentation générale

I - Présentation du groupe OCP :

Le Groupe Office Chérifien des Phosphates OCP est spécialisé dans l'extraction, la valorisation et la commercialisation du phosphate et de ses produits dérivés. Chaque année, plus de 23 millions de tonnes de minerais sont extraites du sous-sol marocain qui recèle les trois-quarts des réserves mondiales.

Le phosphate provenant des sites de Khouribga, Benguéir, Youssoufia ou Boucraâ, subit une ou plusieurs opérations de traitement (criblage, séchage, calcination, flottation, enrichissement à sec...) pour être ensuite exporté tel quel ou bien livré aux industries chimiques du Groupe, à Safi ou à Jorf Lasfar, pour sa transformation en produits dérivés: acide phosphorique, engrais solides.

II - Présentation du pôle industriel de Safi :





Depuis plus de trois décennies, la part des produits dérivés dans le commerce international des phosphates se développe continûment au détriment de celle du minerai brut. Cette évolution structurelle associée à la volonté d'une valorisation locale, plus importante, ont conduit à la mise en place d'une industrie de transformation chimique de grande envergure.

Ainsi, après une première expérience à Safi, avec la mise en service en 1965 de l'usine Maroc Chimie, des efforts ont été menés depuis le début des années 1970, aboutissant progressivement à la construction des usines Maroc Phosphore I et Maroc Phosphore II dans la même ville.

Le pôle industriel est situé au sud à 9 Km de la ville de Safi. Cet emplacement est justifié au moins par 4 raisons :

- ➔ La présence d'une voie ferrée liée au port de Safi qui permet d'approvisionner le phosphate brut à partir de Youssoufia et Ben Guérir, d'importer le soufre et exporter les produits.
- ➔ A proximité de l'océan atlantique ce qui favorise l'utilisation de l'eau de mer comme un fluide réfrigérant.
- ➔ A proximité de l'orbite urbaine pour faciliter le transport des agents et des cadres entre leurs maisons et le pôle industriel qui travaille 24/24h et tous les jours de semaine.
- ➔ La direction du vent ne peut pas être exactement du sud, c'est-à-dire éviter l'arrivée des émissions polluantes à la ville.

Activités de l'Industrie Chimique de Safi :

-  Production d'acide sulfurique.
-  Production d'acide phosphorique.
-  Production des engrais.
-  Production de l'énergie électrique.

Le pôle chimie de Safi nommé Maroc Phosphore Safi comprend quatre divisions:

- Maroc Chimie
- Maroc Phosphore I
- Maroc Phosphore II
- L'infrastructure

L'organigramme suivant illustre l'organisation du pôle industriel de Safi :

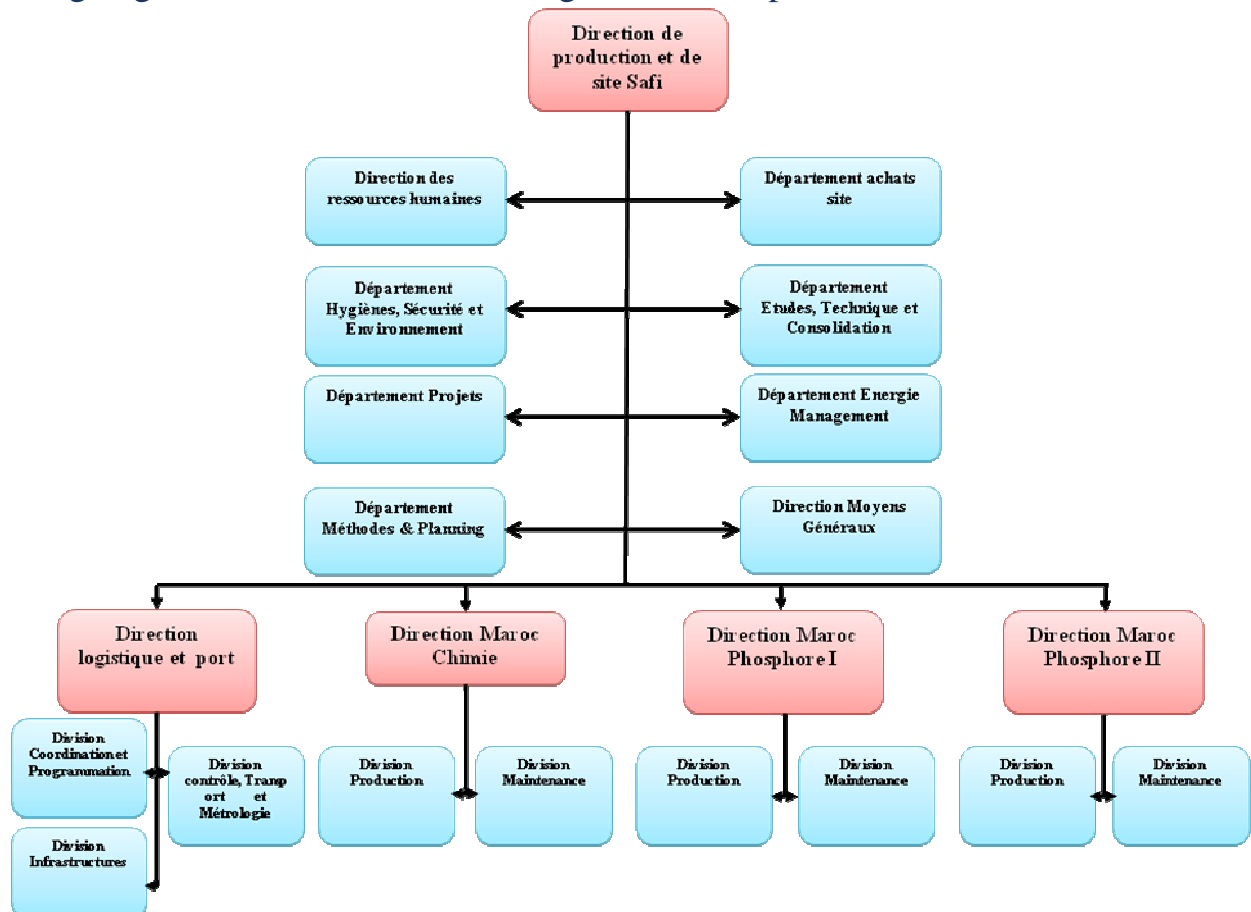


Figure 1: L'organigramme du pôle industriel de Safi

J'ai effectué mon stage de fin d'études au sein de la division Maroc Phosphore II.

III- Division Maroc Phosphore II Safi :

Créée en 1981, Maroc Phosphore II est la division la plus récente du pôle chimie Safi. Elle produit de l'acide phosphorique à partir du phosphate de Benguérir. Ce complexe est constitué des trois unités suivantes :

- [Services production](#)
- [Service matériel](#)

➤ Service étude et amélioration technique

Service Production:

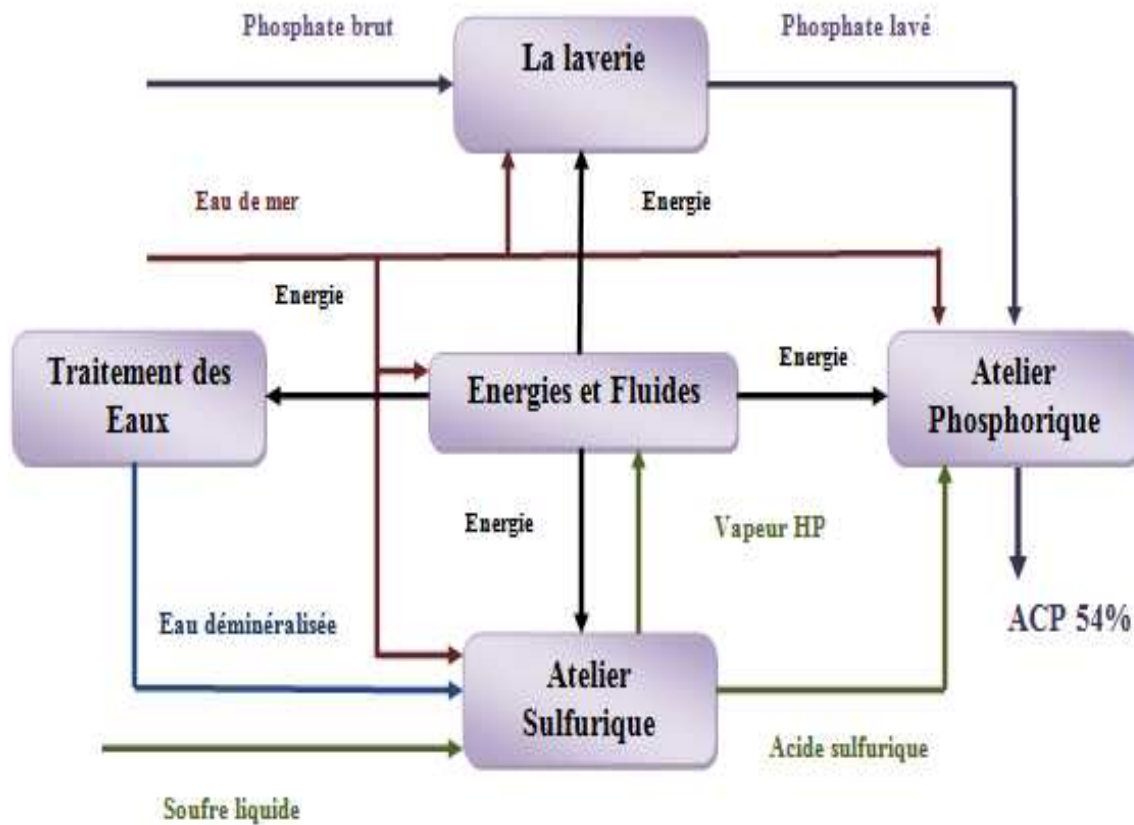


Fig
ure2 :Diagramme du fonctionnement de service production de Maroc Phosphore II

Laverie :

Il est constitué de quatre lignes de traitement pour le phosphate de Benguerir, sa production nominale est de 360 tonnes/heure. Le but du lavage est d'enrichir le phosphate en P_2O_5 en vue de satisfaire aux exigences du procédé de fabrication de l'acide phosphorique.

Atelier sulfurique :

Il est constitué de trois unités de production nominale de 1700 Tonnes/jours. La production de l'acide sulfurique est nécessaire pour la production de l'acide phosphorique.

Atelier phosphorique :

L'atelier phosphorique de la division MPII a été conçu pour la production d'un acide titrant 54% en P_2O_5 selon le procédé NISSAN.

Cet atelier est constitué de trois lignes de broyage, trois lignes de réaction et quatre lignes de concentration, chaque ligne est approvisionnée en phosphate issu de la laverie et en acide sulfurique issu de l'atelier sulfurique. Sa production est de 1500 T P_2O_5 /j.

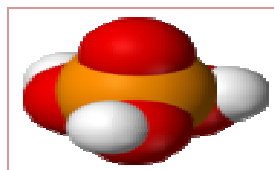
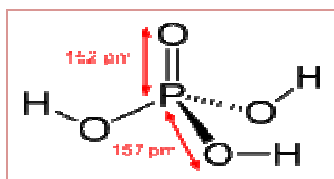
 **Atelier énergie et fluide :**

Constitué d'une centrale thermoélectrique, d'une unité de traitement d'eau douce et d'une station de pompage d'eau de mer. Cet atelier permet d'alimenter le complexe de toutes les utilités dont il a besoin

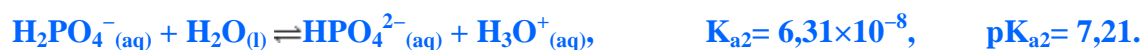
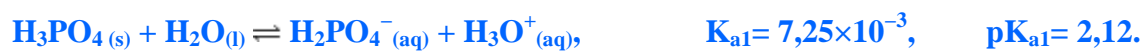
Chapitre II: Etude bibliographique du procédé de fabrication de l'acide phosphorique

I- L'acide phosphorique:

L'acide phosphorique est un composé chimique de formule H_3PO_4 . C'est un oxyacide trifonctionnel (triacide) important en chimie minérale et fondamental en biochimie. Il s'agit d'un acide minéral obtenu par traitement de roches phosphatées ou par combustion du phosphore.



Il s'agit d'un triacide minéral capable de céder trois protons en formant successivement trois bases conjuguées : dihydrogénophosphate H_2PO_4^- , hydrogénophosphate HPO_4^{2-} , et ortho phosphate PO_4^{3-} , avec les constantes d'équilibres suivantes :



■ Quelques propriétés physico-chimiques de l'acide phosphorique (H_3PO_4):

- ❖ Masse molaire : $97,9952 \pm 0,0014$ g/mol.
- ❖ Masse volumique : $1,834$ g.cm⁻³ à 18 °C.
- ❖ pKa : 2,12 ; 7,21 ; 12,67
- ❖ Température de fusion T= 42,35 °C
- ❖ Solubilités : très soluble dans l'eau chaude.

■ Utilisations de l'acide phosphorique :

- L'acide phosphorique est très utilisé en laboratoire, car il résiste à l'oxydation, à la réduction et à l'évaporation.
- L'acide phosphorique est employé dans les boissons non alcoolisées comme régulateur de pH (E338) : principalement dans les sodas au cola
- L'acide phosphorique est employé comme composant des ciments dentaires, comme catalyseur ou dans les métaux inoxydables, et dans la production des phosphates utilisés dans les adoucisseurs d'eau, les engrais et les détergents.
- L'acide phosphorique est souvent utilisé en solution dans des produits utilisés en mécanique pour dérouiller les pièces métalliques.

Les engrais, les détergents, l'alimentation animale, le traitement des métaux et, dans la chimie organique, les plastifiants, les insecticides et les additifs pour essences et huiles lubrifiantes.

L'acide phosphorique, principal dérivé actuel de la chimie du phosphore, et grâce à la stratégie de l'Office Chérifien des Phosphates le Maroc aujourd'hui occupe les premières places dans le marché international de l'acide phosphorique ainsi que ces dérivés.

II- Procédés de production de l'acide phosphorique

Les procédés de fabrication de l'acide phosphorique sont classés en deux grandes catégories: les procédés de voie sèche et les procédés de voie humide.

1- Les procédés par voie sèche :

Dans ces procédés (appelé aussi voie thermique), le phosphore contenu dans le phosphate est sublimé par chauffage à haute température en présence de carbone sous forme de coke.

La réaction chimique qui se produit à pour stœchiométrie l'équation suivante :



Cette transformation est réalisée dans un four électrique porté à 1500°C. À cette température, le silicate de calcium, les sels et les oxydes du minerai sont à l'état fondu et forme un « laitier », tandis que l'oxyde de carbone et le phosphore sont volatilisés.

Le phosphore est ensuite séparé à 45°C dans une tour arrosé à l'eau fraîche. Le phosphore liquide ainsi obtenu alimente le brûleur d'un four de combustion où, en Présence d'oxygène provenant d'air injecté dans le four, il se transforme en P₂O₅ selon la réaction :



Les gaz de cette combustion sont ensuite introduits dans une autre colonne arrosée à contre courant par l'eau dispersée en gouttelettes pour l'absorption de P₂O₅ selon l'équation :



Ce procédé permet de fabriquer de l'acide phosphorique de grande pureté mais consomme une quantité considérable d'énergie conférant à l'acide produit un prix élevé.

2- Les procédés par voie humide :

Ces procédés utilisent l'attaque du minerai de phosphate par un acide fort. Ce sont les trois grands acides minéraux qui sont utilisés : l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique et l'acide sulfurique.

- L'attaque à l'acide chlorhydrique est représentée par l'équation :



Ce chlorure de calcium ainsi produit est presque sans valeur et soluble dans la solution d'acide phosphorique produite. Sa séparation est très difficile et par conséquent ce procédé est peu utilisé.

- L'attaque à l'acide nitrique est décrite par l'équation :



Il y a production du nitrate de calcium qui est soluble dans la solution d'acide phosphorique, pour l'en extraire sous forme de cristaux par exemple, il faut refroidir rigoureusement la solution, ce qui rend le procédé onéreux et peu pratiqué.

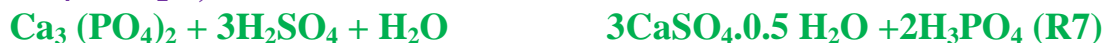
- L'attaque à l'acide sulfurique :

Cette attaque entraîne, quant à elle, l'apparition de sulfate de calcium dans l'acide phosphorique fabriqué. Suivant la température de réaction, ce sulfate de calcium est plus ou moins hydraté :

A $T < 90^\circ\text{C}$, il est sous forme de dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ou de gypse :



A $90^\circ\text{C} < T < 150^\circ\text{C}$, il est sous forme d'hémihydrate ou plâtre ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) :



A ($T > 150^\circ\text{C}$) sous forme d'anhydrite ou sulfate de calcium anhydre :



L'attaque sulfurique présente le grand avantage que le sulfate de calcium produit est quasiment insoluble dans la solution d'acide phosphorique et par conséquent s'en sépare très aisément par précipitation sous forme solide. Ce sous produit peut trouver des utilisations intéressantes dans la fabrication des matériaux de construction (ciment blanc, plâtre ...).

Un autre avantage non négligeable réside dans la synthèse de H_2SO_4 qui assure au complexe son autonomie énergétique en besoin d'électricité et de vapeur d'eau.

Ainsi, la très grande majorité des installations de production d'acide phosphorique de par le monde utilisent l'acide sulfurique comme acide d'attaque.

III- Description du procédé de fabrication de l'acide phosphorique 54% en P_2O_5 :

Introduction:

La fabrication de l'acide phosphorique 54% en P_2O_5 à Maroc phosphore II (MP II) s'effectue par l'attaque sulfurique selon le procédé NISSAN. Les étapes de production sont :

- ❖ le broyage
- ❖ la réaction- filtration-désulfatation.

- ❖ la concentration
- ❖ la clarification et stockage

1. Section de broyage :

Le phosphate issu de la laverie est humidifié avec de l'eau avant d'alimenter le broyeur à barres. Ce broyeur est de forme cylindrique recouvert de plaques de blindage.

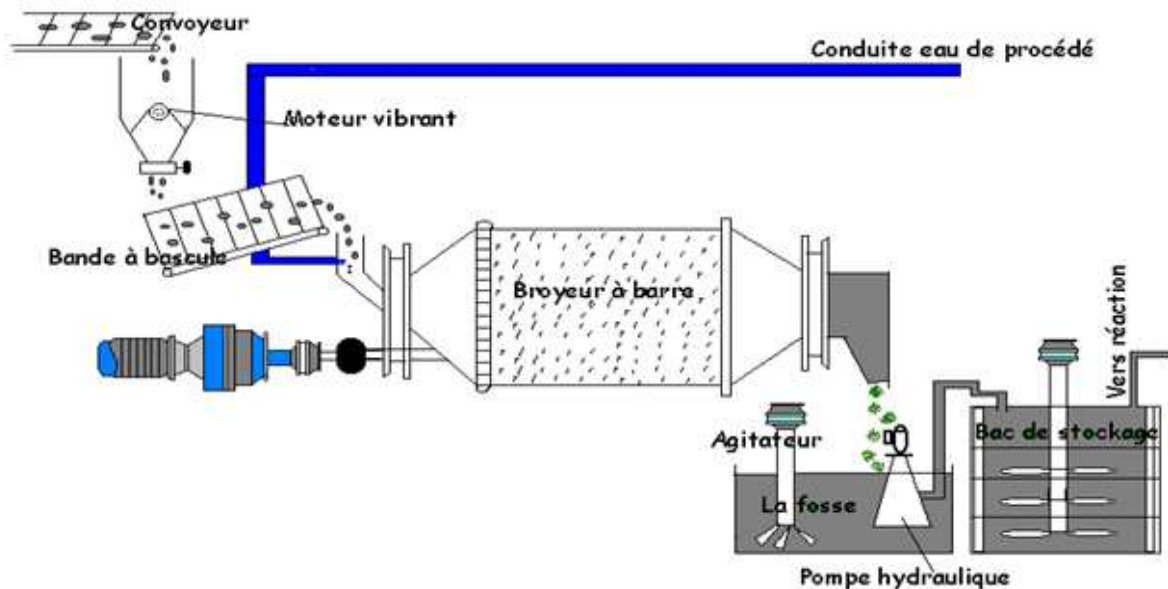


Figure 3 : Schéma de la section de broyage.

L'opération de broyage présente les avantages suivants :

- ❖ Réduire la granulométrie du phosphate lavé et augmenter la surface d'attaque par l'acide sulfurique et le rendement des réactions.
- ❖ Faciliter l'attaque du minerai de phosphate durant la phase de réaction
- ❖ Diminuer les pertes qui se produisent lors de l'attaque du minerai. Ces pertes peuvent être dues au :
 - Phosphate inattaqué qui résulte principalement de l'enrobage des grains (gros grains) de phosphate par les sulfates de calcium qui précipitent à la surface et s'opposent ainsi à l'avancement de la réaction.

L'unité de broyage se compose de trois lignes identiques, d'une capacité de 81.25t/h de phosphate lavé chacune.

La pulpe de phosphate produite est stockée dans un réservoir agité de capacité 320m³ dans lequel un agitateur garde les particules solides en suspension. Une pompe refoule le débit principal de pulpe vers la section réaction de l'atelier phosphorique.

2. Section de la réaction – filtration – désulfatation (RFD) :

A la division MP II la production de l'acide phosphorique est basé sur le procédé NISSAN qui se distingue par une recristallisation des sulfates de calcium semi-hydraté en dihydrate. Le processus se déroule selon les étapes suivantes :

- La digestion
- La cristallisation
- La filtration
- Concentration
- Stockage

2-1 La réaction :

La réaction d'attaque se fait en deux étapes :

- Solubilisation du phosphate tricalcique : réalisée dans un prémélangeur où la pulpe de phosphate brut est attaquée par l'acide phosphorique faible de retour pour donner du phosphate monocalcique selon la réaction :



La transformation du phosphate tricalcique en phosphate monocalcique soluble améliore les conditions d'attaque par l'acide sulfurique.

- Attaque du phosphate monocalcique par H_2SO_4 : réalisée au niveau de deux digesteurs en série, selon la réaction :

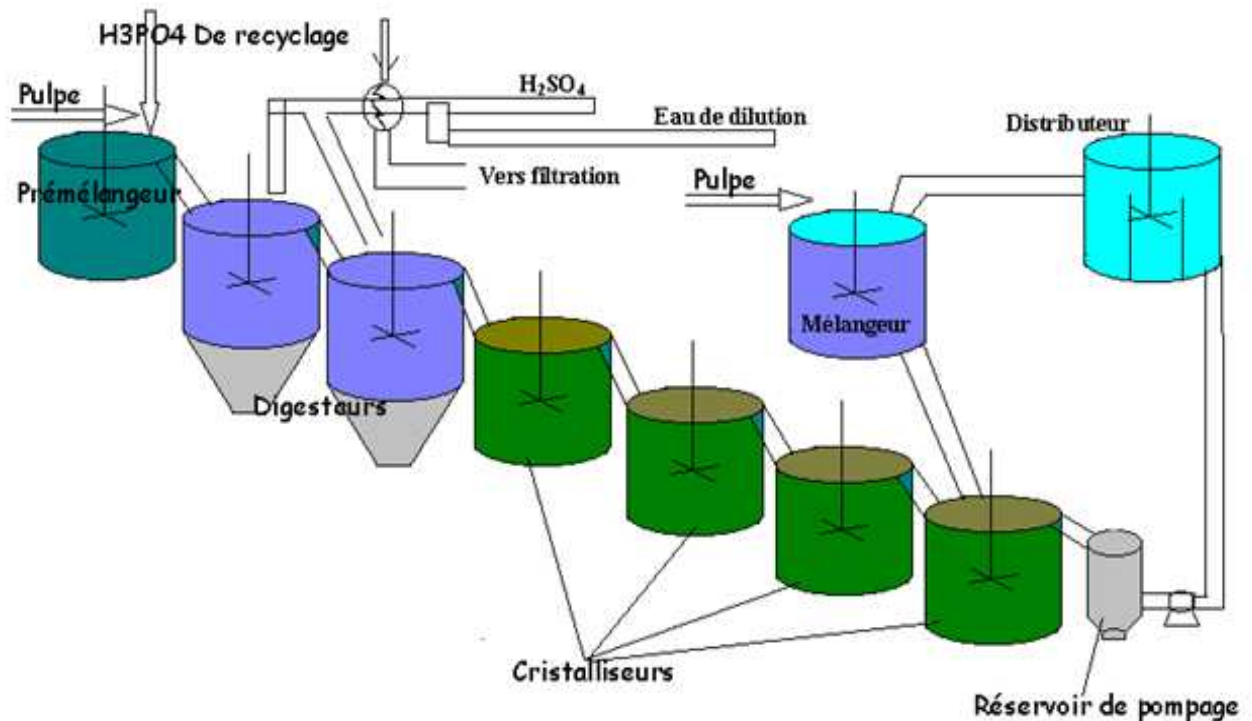
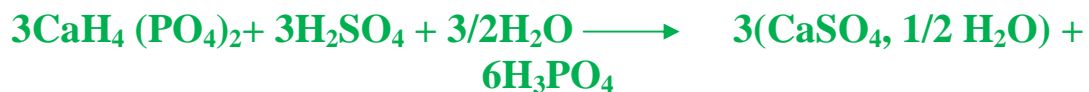


Fig. 4 : Schéma de l'unité Réaction-Filtration-Désulfatation

Dans le premier digesteur, 33% de l'acide sulfurique sont ajoutés. Les 67% restants sont introduites au niveau du deuxième digesteur.

Les températures dans les digesteurs sont maintenues à $80 \pm 5^\circ\text{C}$ dans le premier et $93 \pm 3^\circ\text{C}$ dans le deuxième par injection de jets d'air frais dans la bouillie. Les gaz quittant les cuves passent dans des laveurs avant d'être évacués à l'atmosphère.

A la sortie du second digesteur, la bouillie se compose:

- D'une solution d'acide phosphorique.
- D'ions de sulfates libres (environ 8% en masse).
- D'une quantité de phosphate n'ayant pas réagi.
- De cristaux de sulfate de calcium semi-hydraté.

2.2. La Cristallisation-re cristallisation :

Il s'agit de la transformation de l'hémihydrate en dihydrate, cette transformation est effectuée par le refroidissement contrôlé de la boue liquide.

Il faut encore indiquer ici les avantages essentiels de la cristallisation :

- a. Les cristaux d'hémihydrate très fins sont difficiles à filtrer. Par un refroidissement graduel, ils peuvent déjà se transformer en dihydrate dans la partie réservée à l'attaque.
- b. Les cristaux d'hémihydrates enferment éventuellement du P_2O_5 . Ce P_2O_5 est ainsi libéré par recristallisation. Le rendement en P_2O_5 du processus se trouve donc sensiblement amélioré.

La cristallisation dépend de la température, on constate que la solubilité de l'hémihydrate augmente lorsque la température baisse, tandis que la solubilité du dihydrate diminue.

• Caractéristique de la bouillie :

La bouillie dans cette phase de cristallisation est caractérisée par sa température et sa teneur en H_2SO_4 :

Tableau1 : la teneur en H_2SO_4 et la température de la bouillie au niveau de chaque cristalliseur

Cristalliseur	% H ₂ SO ₄	T°C
C N°1	4- 6	68
C N°2	-----	63
C N°3	-----	60
C N°4	1.3 - 2	57

2.3. La désulfatation:

La désulfatation est une opération permettant de réduire le taux de sulfate libre dans l'acide produit. Elle est réalisée au niveau du quatrième cristalliseur agité où on ajoute une quantité de la bouillie arrivant du distributeur à une quantité de phosphate brut. La quantité du phosphate ajoutée est en fonction de la teneur en sulfate libre dans la bouillie. En effet cet ajout est une source des ions Ca²⁺ qui vont être réagis avec les ions libre de SO₄²⁻ pour former les sulfates de calcium

2.4. La Filtration :

La bouillie sortie de quatrième cristalliseur est refoulée vers un bac où elle sera mélangée avec un flocculant (en vue d'améliorer la filtration) avant d'être pompée vers le filtre rotatif fonctionnant sous vide.

A ce niveau, on récupère séparément l'acide faible, l'acide fort et le gypse : après la séparation du 1er filtrat (acide fort) le gâteau du filtre subit quatre lavages à contre courant. Le gypse produit est évacué à la mer.

2.5. Section de la concentration :

La fonction de l'installation de concentration de l'acide phosphorique est l'évaporation l'eau excédentaire se trouvant dans l'acide sortant de la réaction – filtration. Sa concentration passera de 29-30% en P₂O₅ à 52.5- 53.5% en P₂O₅.

L'unité de concentration d'acide phosphorique, dans son ensemble, comporte cinq ligne identiques, d'une capacité de 375 tonnes en P_2O_5 par jour chacune et une cinquième de 250t en P_2O_5 .

2.6. Clarification et stockage :

A la sortie de l'unité concentration d'acide phosphorique (CAP), l'acide phosphorique est refoulé vers des bacs chauds. La, il séjourne un certain nombre d'heure afin de réduire le taux de solide.

CHAPITRE III : Statistiques des NON-CONFORMITÉS produites relatives à l'acide phosphorique 30%

I- Recensement des Non-conformité de l'acide phosphorique 30% en P_2O_5 (2011 et début 2012):

a) Les caractéristiques de l'ACP 30% :

L'acide phosphorique produit 30% à partir de l'attaque des phosphates traités par l'acide sulfurique, ce produit est destiné, d'une part, à la production

de l'acide phosphorique 54% par l'augmentation de sa concentration et d'autre part fabrication de l'acide phosphorique de retour.

Les lignes de production de l'acide phosphorique 54% à partir de l'acide phosphorique 30% exigent des caractéristiques bien déterminées pour ce produit.

Ci-dessous le tableau qui résume les exigences des clients de l'ACP 30% :

Tableau 2 : les exigences des clients de l'acide phosphorique

Paramètre	Produit		Surveillance	Périodicité des relevés	Valeur normale
Densité	acide produit		Analyse au labo local	2 heures	> 1.28
	acide de retour			1 heure	1.22 à 1.25
Sulfates	acide produit	PRAYON		1 heure	< 3%
		TORTUGA			< 2%
		TESSENDERLO			< 2.6%
		BUNGE	< 2%		
Température	bouillie de la cuve CIV		Par thermomètre à mercure sur site	4 heures	54°C à 64°C

b) Types de non-conformité:

Dans l'acide phosphorique produit 30%, la non-conformité dépend de quatre grandeurs principales :

- **La teneur en sulfates dans l'acide produit .**
- **La Densité d'acide produit.**
- **La température bouillie de la cuve.**
- **La densité de pulpe.**

c) une statistique de non-conformité de l'exercice 2011 et début 2012:

Une étude statistique de non conformité effectuée sur des échantillon d'acide phosphorique 30%(annexe n°= 2) nous montre que la densité de pulpe est le facteur prédominant influant sur cette non-conformité, ensuite vient la teneur en sulfate puis la température de la bouillie et finalement la densité d'acide phosphorique 30%.

Ces résultats sont représentés dans la figure 5 ci-dessous :

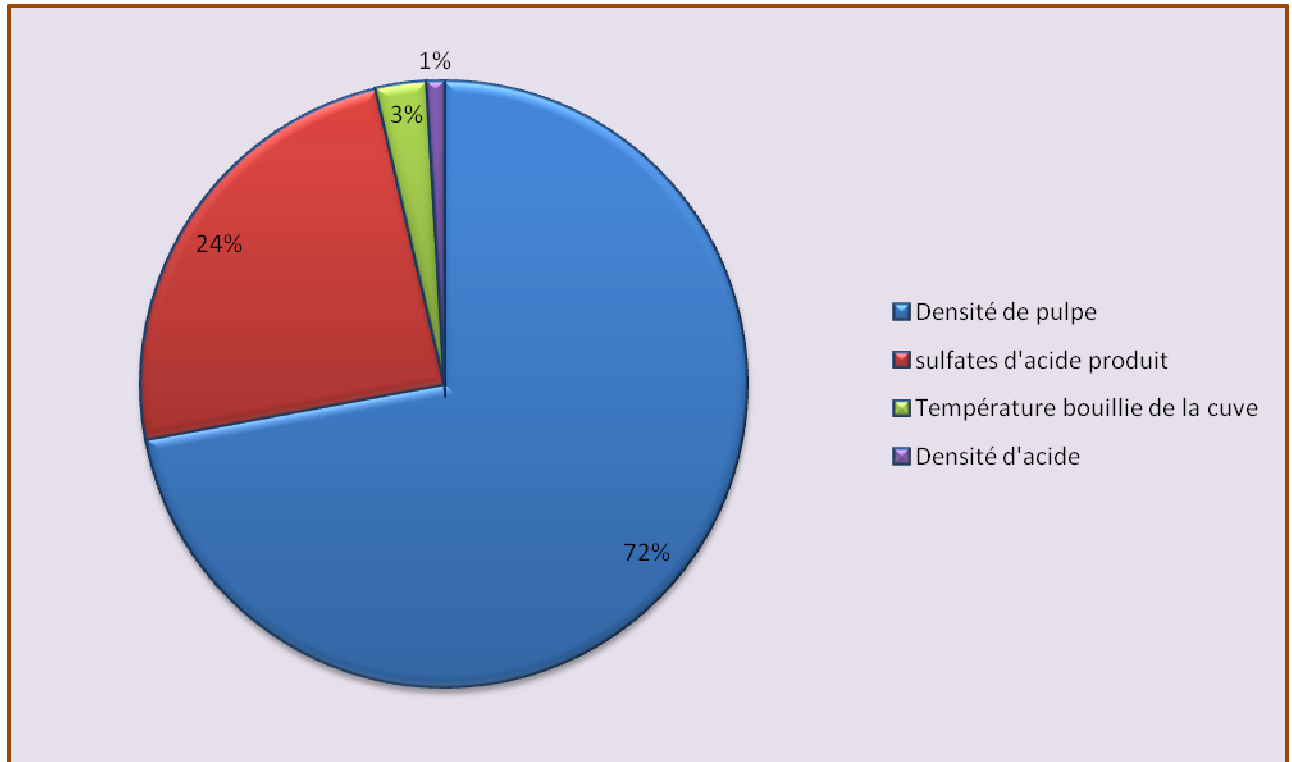


fig 5 : Les non-conformités durant 2011 jusqu'au 27 /02/2012

Mon sujet est consacré à l'étude des deux premières grandeurs de non-conformités :

- **Les sulfates d'acide produit ;**
- **La Densité d'acide produit;**

Les courbes ci-dessous représentent les résultats de l'analyse de la teneur en sulfate SO_4^{2-} dans l'acide phosphorique produit durant le mois de février 2011.

Dans ce cas, les clients de l'acide phosphorique produit 30% exigent une valeur limite au niveau de la teneur en sulfate qui doit être inférieure à 2%.

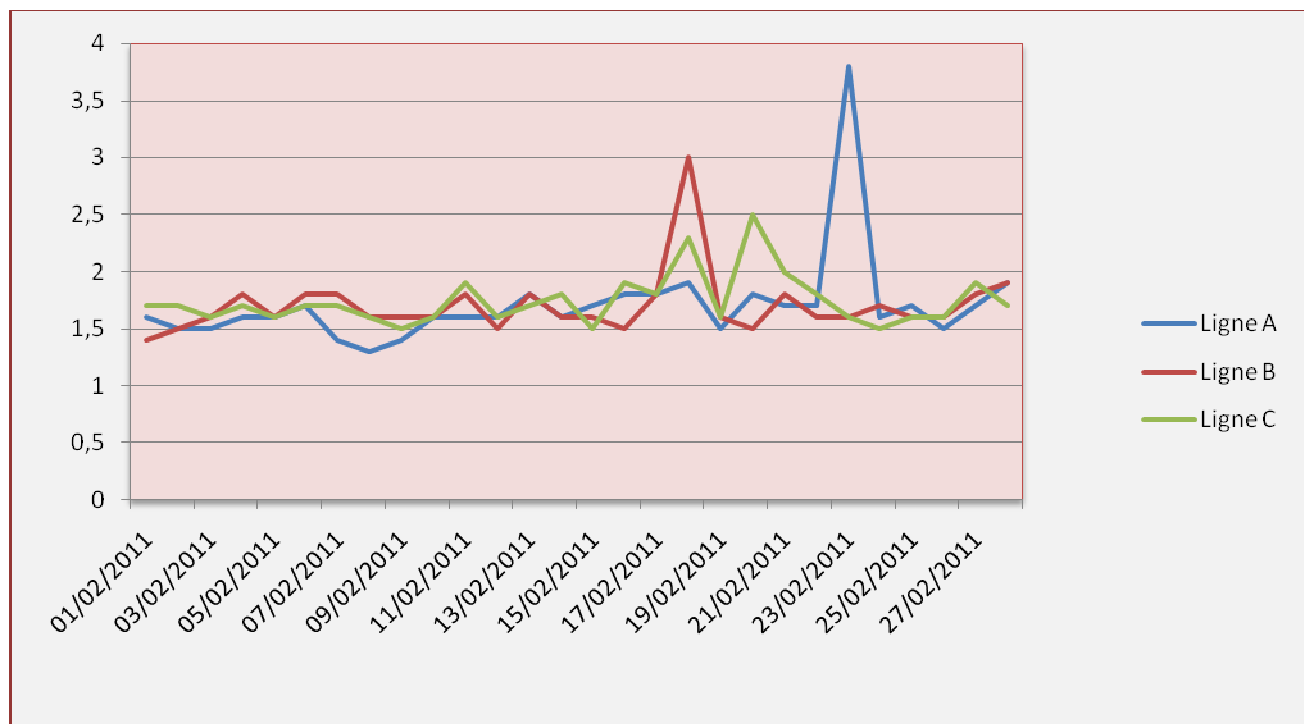


Fig 6 : Résultats des analyses du mois février : la teneur en SO_4^{2-} dans l'ACP 30%

Durant le mois de février 2011 on constate qu'on a quatre valeurs supérieures à la valeur limite (2%) selon les trois lignes A ; B et C entre le 18 et le 24 février 2011.

Les lignes A et B représentent un point de non-conformité pour chacune d'elle, et on a deux points de non-conformités au niveau des sulfates d'acide pour la ligne C.

II-Classification des causes engendrant les non-conformités au niveau de la teneur en sulfate (sulfates d'acide) :

La variation de taux de sulfates dans l'acide phosphorique produit 30% dépend de différentes causes :

- ✚ Variation de débit de bouillie vers le filtre.
- ✚ Arrêt et démarrage de la réaction (prémélangeur-dégisteur).
- ✚ Permutation des pompes de phosphates (La pulpe).
- ✚ Mauvais fonctionnement de la vanne automatique qui alimente le digesteur I par l'acide sulfurique.
- ✚ Arrêt /démarrage de la ligne ce qui a perturbé les paramètres de marche.



Réduction au niveau de la cadence.

III- Plan d'action corrective proposée :

Si on a une augmentation des sulfates il faut :



Augmenter le débit de désulfatation pour diminuer les sulfates.



Diminuer le débit de l'acide sulfurique.



Augmenter le débit de la pulpe à l'entrée du prémélangeur.

Si on a une diminution des sulfates il faut :



Augmenter le débit de l'acide sulfurique au niveau du dégiseur.



Arrêt carrément de désulfatation pendant deux jours



Diminuer le débit de la pulpe à l'entrée du prémélangeur.

Chapitre IV :
Méthodes d'analyse de l'acide phosphorique
pour le dosage de sa teneur
en acide sulfurique libre

I- But générale de l'analyse :

La teneur en acide sulfurique libre renseigne sur l'excès de l'acide sulfurique dans l'acide phosphorique produit, cet excès peut diminuer le pourcentage de pureté exigée du produit final.

Le dosage du sulfate dans l'acide phosphorique se fait dans le laboratoire car :

- ▣ ce dosage permet de déterminer la quantité de l'acide sulfurique non réagit dans le cuve d'attaque.
- ▣ contrôler la marche de la production et évaluer le rendement de l'attaque du phosphate par l'acide sulfurique selon les conditions des réactifs.
- ▣ évaluer la satisfaction des exigences des clients qui donnent des exigences sur la quantité du sulfate dans l'acide phosphorique qu'il ne doit pas dépasser certaine valeur.

Le dosage de l'acide sulfurique libre H_2SO_4 dans l'acide phosphorique se fait par deux méthodes :

- ❖ Méthode volumétrique par précipitation qui permet de titrer le sulfate SO_4^{2-} .
- ❖ Méthode gravimétriques qui permet de doser l'élément SO_3

II- La méthode volumétrique :

Cette méthode se fait au niveau du laboratoire local et du laboratoire central dans le but de déterminer de la teneur de l'acide sulfurique libre dans l'acide phosphorique produit.

La volumétrie ou titrimétrie est une méthode d'analyse physico-chimique qui consiste à mesurer le volume d'un réactif titrant afin de déterminer la concentration CX d'une substance X à doser .Il existe plusieurs de type du dosage :

- ∞ Dosage direct: réactif titré Z et réactif titrant X.
- ∞ Dosage en retour: réactif titré Z, réactif titrant X et réactif en excès Y.
- ∞ Dosage indirect: réactif titré Z et réactif titrant X et réactif intermédiaire Y.

En volumétrie on distingue quatre types de dosages:

- Dosage acido-basique : basé sur l'échange des ions H^+ entre un acide et une base.
- Dosage redox : basé sur l'échange des électrons e^- entre un oxydant et un réducteur.
- Dosage complexométrique : basé sur l'échange des doublets libres entre un atome central et un ligand pour former un complexe.
- Dosage par précipitation : basé sur la mise en commun entre un ion de charge positive et un autre ion de charge négative.

Le dosage du pourcentage de sulfate dans l'acide phosphorique produit se fait que ce soit au niveau de laboratoire central ou local, par précipitation et titrage à l'aide d'une solution titrée de $BaCl_2$ en présence d'indicateur coloré de sulfonazo III.

III- La méthode gravimétrique :

La gravimétrie est une méthode d'analyse physico-chimique consiste à déterminer le pourcentage de X dans l'échantillon en pesant la masse de X ou la masse d'un produit Z apparenté chimiquement à X

Etape d'analyse gravimétrique par précipitation :

- La précipitation de produit par addition d'un réactif approprié.
(La réaction de précipitation doit être totale, et le précipité doit être bien définie, totalement insoluble et stable au cours de toutes les étapes de l'analyse)
- La filtration pour séparer le précipité.
- Lavage du précipité.
- Séchage du précipité.
- Calcination du précipité.

Cette méthode est utilisée dans laboratoire central de MPII et Maroc Chimie pour le dosage de trioxyde de soufre SO_3 .

IV- Dosage de l'acide sulfurique libre dans l'acide phosphorique au niveau du laboratoire local par volumétrie

Les analyses effectuées au laboratoire local sont des analyses de contrôle qui permettent de contrôler instantanément les paramètres réagissant dans la production.

Principe de titrage

Précipitation des sulfates par le chlorure de baryum BaCl_2 , la fin du dosage est de déterminer par changement de couleur en présence d'un indicateur coloré sulfunazo III.

Réactif:

- Chlorure de baryum (BaCl_2) : solution aqueuse M/5

Autres ajouts :

- Acétone
- Sulfunazo III: solution aqueuse

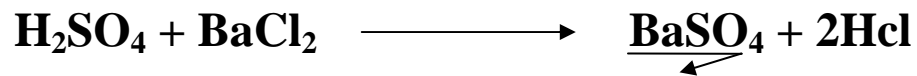
Appareillage :

- Pipette
- Matériel courant de laboratoire

Mode opératoire:

- On met 50 ml d'eau distillé dans un bêcher de 250ml
- A l'aide d'une pipette on prend l'équivalent de 5g de l'acide phosphorique à analyser soit :
 - 3,8 ml pour une densité d'ACP comprise entre 1,28 et 1,32
 - 3,9 ml pour une densité d'ACP comprise entre 1,28 et 1,24
- On ajoute 10ml de l'acétone
- Trois gouttes de l'indicateur chimique coloré Sulfunazo III
- Ajuster le zéro de la burette automatique contenant BaCl_2 à 0,2M
- Verser quelque gouttes de BaCl_2 jusqu'au début de variation de la couleur (au virage la coloration passé du violet au bleu ciel)

📖 Réaction chimique de titrage:

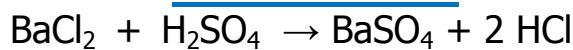


📖 Expression des résultats :

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Tb} \times 0,392$$

Tb: Tombée burette en ml

➤ Démonstration:



$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{BaCl}_2)$$

$$\frac{m}{M} = C \times V = C \times \text{Tb} \times 10^{-3}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C \times \text{Tb} \times 10^{-3} \times M$$

$$\%(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C \times \text{Tb} \times M}{\text{PE}} \times 10^{-3} \times 100$$

PE : prise d'essai en mg

$$\text{AN} : \%(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0,2 \times \text{Tb} \times 98}{5} \times 10^{-3} \times 100$$

Alors: $\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Tb} \times 0,392$

Le tableau suivant présente les résultats obtenus de 10 analyses effectuées pour la teneur en H_2SO_4 dans l'acide phosphorique 30% Au niveau de laboratoire local.

A la $T^\circ = 50^\circ\text{C}$

Tableau 2 : les résultats de dosage de H_2SO_4 dans l'ACP 30% par volumétrie au niveau de laboratoire local

Essai	Tb (ml)	%H ₂ SO ₄
1	6,6	2,59
2	6,2	2,43
3	6,4	2,51
4	6,3	2,47
5	6,4	2,51
6	6,2	2,43
7	6,4	2,51
8	6,4	2,51
9	6,4	2,51
10	6,3	2,47
Moyenne		2,49

V- Dosage de l'acide sulfurique libre dans l'acide phosphorique au niveau du laboratoire central par volumétrie

Service laboratoire central:

Le service laboratoire central est rattaché au département programmation et contrôle des produits. Il a pour mission le suivi et le contrôle de la qualité des matières premières, des produits intermédiaires et des produits finis du pôle industriel de Safi. Ainsi, il contribue à la réalisation des objectifs de la direction.

Les analyses effectuées au laboratoire:

Parmi les analyses on peut distinguer :

Analyse systématique :

Elle permet un contrôle régulier de la production. Les échantillons viennent des endroits précis et suivant des cadences déterminées, alors on trouve :

- Analyses journalières : P₂O₅, H₂SO₄, Taux de Solide, Densité.
- Analyses de la semaine : P₂O₅, H₂SO₄, T.S, Densité, SO₃, CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, Cl, F, C, SiO₂, Cd, As.

- Analyses trimestrielle : Concerne l'analyse complète et à l'état majeurs et à l'état de traces : Cu, Zn, Pb, Cr.

Analyses sur demande :

Comme son nom l'indique, on fait cette analyse lorsqu'elle est demandée par autres services de production. Les échantillons sont collectés par les services indiqués, puis envoyés au laboratoire pour analyse.

Principe :

Les ions sulfates sont précipités par une solution de BaCl_2 en milieu eau-acétone. Le virage est indiqué par le sulfonazo III. La couleur passe du violet au bleu ciel.

Domaine d'application :

Acide phosphorique à usage industriel dont les teneurs dépassent 0,2 %.

Appareillage et réactifs :

***Appareillage**

- Balance à 0,001 g près.
- Burette de 25 ml graduée à 0,1 ou 0,05 ml.
- Matériel courant de laboratoire.

***Réactifs**

- Solution de BaCl_2 M/5.
- Acétone pur pour analyse.
- Indicateur sulfonazo III à 4 g/l d'eau distillée.

Mode opératoire

- Introduire environ 10 ml d' H_3PO_4 (pesés à 0,2 mg près) dans un tube à centrifuger préalablement rincé.
- Après homogénéisation, placer le tube identique pour réaliser l'équilibre et centrifuger à 3500 tours/min pendant 10 min pour séparer le liquide et le solide.
- Peser à 0,2 mg près une masse d'acide phosphorique séparé après la centrifugation entre 2 et 10 g de façon à obtenir une tombée de burette supérieure à 5 ml.
- Ajouter environ 50 à 100 ml d'eau, 10 ml d'acétone et 2 à 3 gouttes de sulfonazo III.
- Titrer par la solution de BaCl_2 jusqu'au virage au bleu franc persistant.

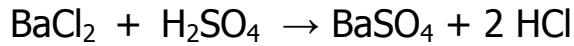
Expression des résultats

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{Tb} \times 1,96}{\text{PE}}$$

PE : prise d'essai en mg

Tb : tombé de burette en ml

> Démonstration:



$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{BaCl}_2)$$

$$\frac{m}{M} = C \times V = C \times \text{Tb} \times 10^{-3}$$

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = C \times \text{Tb} \times 10^{-3} \times M$$

$$\%(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{C \times \text{Tb} \times M}{\text{PE}} \times 10^{-3} \times 100$$

Alors :

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{Tb} \times 1,96}{\text{PE}}$$

Le tableau suivant présente les résultats obtenus de 10 analyses effectuées au niveau de laboratoire local pour la teneur en H_2SO_4 dans le même échantillon de l'acide phosphorique produit 30%.

A la $T^\circ = 28^\circ\text{C}$

Tableau 3 : les résultats de dosage de H₂SO₄ dans l'ACP 30% par volumétrie au niveau de laboratoire central

Essai	PE(g)	Tb(ml)	%H₂SO₄
1	5,25938	5,2	1,93
2	5,3375	5,3	1,95
3	5,20364	5,7	2,14
4	5,2074	5,3	1,99
5	5,11340	5,3	1,84
6	5,24838	6,1	2,38
7	5,4130	6	2,17
8	5,3380	7,5	2,05
9	5,8303	6,5	2,19
10	6,7176	7,3	2,13
Moyenne			2,077

La figure 6 comparative suivante représente les courbes de résultats des analyses effectuées au laboratoire local et central pour déterminer la teneur en acide H₂SO₄ dans le même échantillon de l'acide phosphorique produit 30% en P₂O₅ :

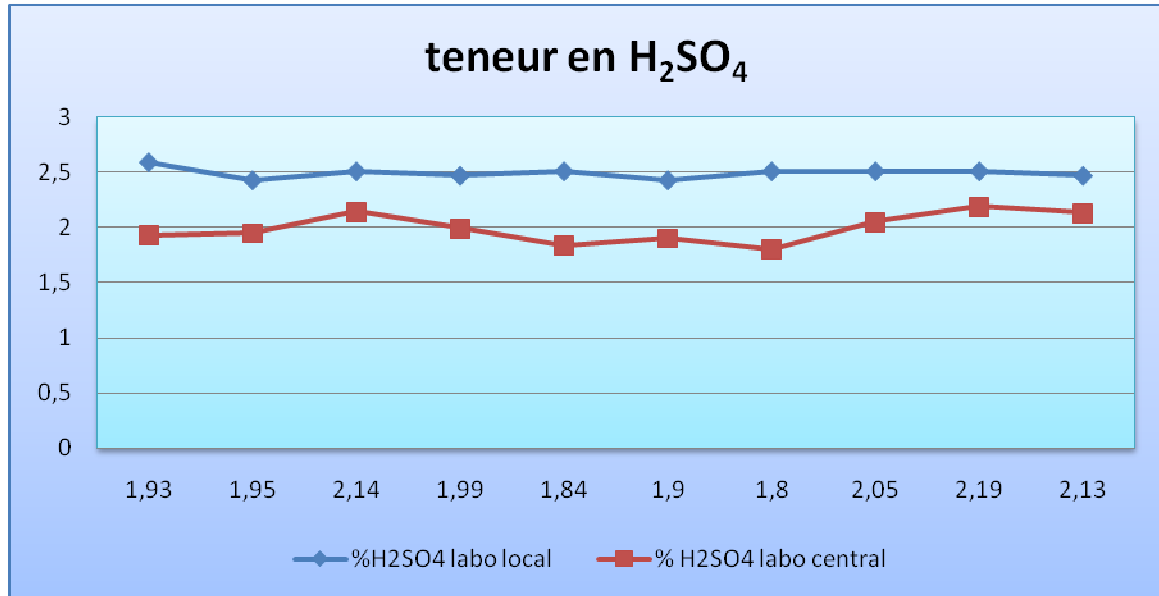


Fig 6 : les courbes représentent le pourcentage de H₂SO₄ d'un échantillon de l'ACP 30% doser au laboratoire local et central

D'après les résultats des analyses effectuées, on constate que la teneur en sulfates SO₄²⁻ dans le même échantillon de l'acide phosphorique produit 30% obtenue au laboratoire local est plus grande que celle obtenue au niveau de laboratoire central.

On peut justifier ces résultats par deux hypothèses :



La première sont les conditions de l'analyses :

il s'agit des différences de température entre les deux milieux de travail : laboratoire centrale et locale.

Généralement l'effet de la différence de la température entre les deux milieux de travail influe très peu sur les résultats d'analyse des sulfates.



La deuxième est la centrifugation de l'échantillon :

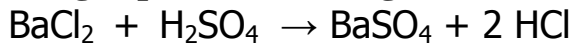
Contrairement au laboratoire local, l'échantillon est centrifugé avant l'analyse, cette centrifugation permet de séparer le liquide et le solide qui contenu des le produit finis de l'acide phosphorique 30%.

Les solides de l'acide phosphorique se composent du rejet de gypse CaSO₄,2H₂O produit et du phosphate non attaqué.

Les exigences des clients pour l'acide phosphorique produit global 30% implique une teneur de sulfate dans l'échantillon centrifugé ne dépassant pas 2% (l'acide qui ne contient pas de solide).

Les résultats précédents montrant que la teneur en sulfate obtenu pour l'échantillon centrifugé est inférieure à celle obtenu pour l'échantillon non centrifugé.

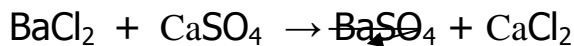
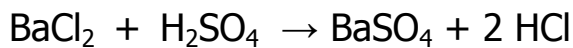
Le titrage après la centrifugation (au niveau de laboratoire central) :



$$\text{Alors : } n(\text{H}_2\text{SO}_4) \rightleftharpoons n(\text{BaCl}_2)$$

La teneur en H_2SO_4 dosée après la centrifugation de l'échantillon à analyser nécessite un tombé de burette de BaCl_2 pour titrer seulement les sulfates liés à l'acide sulfurique libre dans l'échantillon global de l'acide phosphorique (produit fini) dans le laboratoire central suite aux exigences du client.

Le titrage sans centrifugation (au niveau de laboratoire local) :



$$\text{Alors : } n_1(\text{BaCl}_2) = n(\text{H}_2\text{SO}_4)$$

$$n_2(\text{BaCl}_2) = n(\text{CaSO}_4)$$

$$n_T(\text{BaCl}_2) = n_1(\text{BaCl}_2) + n_2(\text{BaCl}_2) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) + n(\text{CaSO}_4)$$

La teneur en H_2SO_4 dosée de l'échantillon tel qu'il nécessite une tombée de burette de BaCl_2 plus grande pour titrer les sulfates libre relative à l'acide sulfurique et les sulfates liés au calcium(CaSO_4), ce dosage a pour but d'effectuer des contrôles instantanés dans le laboratoire local au cours de la production de l'acide phosphorique.

VI- Dosage de l'acide sulfurique libre dans l'acide phosphorique par méthode gravimétrique

La méthode gravimétrique

Ce type d'analyse consiste à isoler le corps à doser soit à l'état pur, soit sous forme d'une composition bien connue, difficilement soluble, en faisant passer en solution un agent précipitant spécifique. Après séparation par filtration, le précipité est lavé puis calciné.

Principe :

- Après minéralisation de l'échantillon par l'acide perchlorique, les ions SO_4^{2-} sont précipités à l'état de sulfate de baryum et évalués par gravimétrie après calcination.

Appareillage :

- Balance à 0,1 mg près.
- Plaque chauffante.
- Four à moufle à 1000°C.
- Matériel courant de laboratoire.

Réactifs :

- Solution d'acide chlorhydrique
- Acide perchlorique concentré densité 1,67
- Solution de chlorure de baryum à 10%.
- Solution de nitrate d'argent à 10%.
- Ammoniaque

Mode opératoire :

- 20g de H_3PO_4 bien homogénéisé ;
- Introduire la prise d'essai dans un bécher de 250 ml. Mouiller avec quelque ml d'eau distillée. Ajouter 20 ml d'acide perchlorique. Chauffer sur plaque chauffante jusqu'à disparition des fumées blanches.



- Laisser refroidir
- Transvaser quantitativement dans une fiole jaugée de 500 ml en rinçant soigneusement le bêcher et l'entonnoir avec de l'eau distillé.



- Ajuster au trait de jauge avec de l'eau distillée et homogénéiser.
- Filtrer sur filtre plissé sec. Rejeter les premiers ml du filtrat et recueillir le filtrat clair un flacon sec.

- Prélever 50 ml de solution pour l'analyse et ajouter 25 ml de BaCl₂ très chaud et l'ébullition.
- Filtrer à l'aide de papier filtre sans cendre, lavé par H₂O distillé chaude.
- Calciner à 950°C **±50°C** pendant 1 heure, refroidir dans dessiccateur et peser.

Expression des résultats :

La teneur en SO₃ exprimée en % est donnée par l'expression :

$$\%SO_3 = \frac{m}{PE} \times \frac{80}{233,33} \times \frac{500}{50} \times 100$$

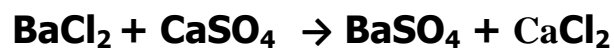
m : la masse du précipité en g

PE : la prise d'essai en g

➤ Démonstration :

1) Dissolution de l'échantillon

2) Précipitation de SO₄²⁻ sous forme BaSO₄



$$n(SO_3) = n(BaSO_4)$$

3) Filtration, lavage, et séchage de BaSO₄

$$\%SO_3 = \frac{m(SO_3)}{PE} \times 100$$

$$\frac{m(SO_3)}{M(SO_3)} = \frac{m(BaSO_4)}{M(BaSO_4)}$$

$$m(\text{SO}_3) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)} \times M(\text{SO}_3)$$

Le pourcentage de trioxyde de soufre :

$$\% \text{SO}_3 = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{PE} \times \frac{M(\text{SO}_3)}{M(\text{BaSO}_4)} \times 100 \times \frac{500}{50}$$

Le pourcentage de H₂SO₄ :

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = \% \text{SO}_3 \times \frac{M(\text{H}_2\text{SO}_4)}{M(\text{SO}_3)}$$

Résultats :

Le tableau suivant présente les résultats obtenus de 12 analyses effectuées au niveau de laboratoire central de la division Maroc Chimie pour la teneur en H₂SO₄ de l'acide phosphorique produit 30% avec deux méthodes d'analyses différentes la méthode gravimétrique et la méthode volumétrique.

Tableau 4: la teneur en sulfates dans l'ACP par les deux méthodes : gravimétrie et volumétrie

	%H₂SO₄ Volumétrique	%H₂SO₄ Gravimétrique
15/05/2012	1,28	1,71
16/05/2012	1,83	2,43
17/05/2012	1,71	2,09
18/05/2012	1,20	1,75

19/05/2012	1,08	1,68
20/05/2012	1,92	2,5
23/05/2012	1,44	1,68
24/05/2012	2,11	2,59
25/05/2012	1,67	2,09
26/05/2012	2,08	2,88
27/05/2012	2,65	2,94
28/05/2012	1,34	1,94

On représente les résultats sous forme de deux courbes :

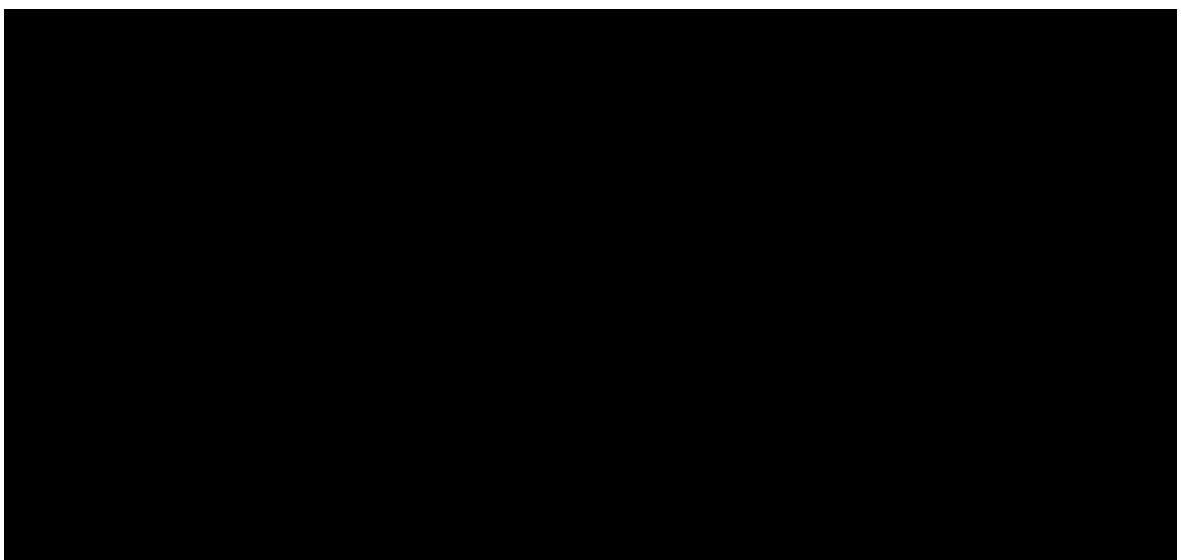


Fig 7 : Courbe de résultats de dosage de %H₂SO₄ dans l'ACP par gravimétrie et par volumétrie au niveau de laboratoire central de Maroc
Chimie

D'après les résultats des analyses effectuées, on constate que la teneur en sulfates SO₄²⁻ par la méthode gravimétrique est plus grande que celle obtenue par la méthode volumétrique.

La méthode gravimétrique basée sur le pesage d'un précipité bien déterminé, est plus précise que la méthode volumétrique qui consiste à titrer une substance chimique dans une solution.

L'analyse gravimétrique est bien connue pour sa précision des méthodes d'analyses chimiques, toutefois, elle a un défaut majeur du fait que le dosage exige beaucoup de temps ce qui est un grand problème pour la pratique industrielle.

L'analyse volumétrique a un grand avantage par rapport à l'analyse gravimétrique en ce qui concerne la rapidité, Cependant, elle est moins précise.

CONCLUSION

Durant mon projet d'étude, j'ai pu analyser les paramètres influant sur la Non-conformité de l'acide phosphorique 30% et voir les causes associées.

En plus j'ai pu faire une étude comparative de deux méthodes d'analyses physico-chimiques effectuées dans les laboratoires central et local.

Malgré que la méthode gravimétrique soit plus précise que la méthode volumétrique, chaque laboratoire adopte la méthode qui satisfait ses exigences et son objectif.

Enfin, ce stage m'a vraiment permis de renforcer et de compléter mes connaissances théoriques et de vivre la réalité dans le domaine de la pratique. En outre il m'a permis de concrétiser les connaissances acquises au sein du cycle de ma formation.